Ueber Adsorption und Kolloidfällung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Leipzig

vorgelegt von

Hugo Morawitz
aus St. Petersburg

DRESDEN 1910
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der

Herren LE BLANC und BECKMANN

LEIPZIG, den 1. März 1910

Der Prokanzellar
K. Rohn

Die Arbeit erscheint gleichzeitig in den **„Kolloidchemischen Beiheften"** (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift"), Monographien für reine und angewandte Kolloidchemie, Band I, Heft 8–9 Herausgegeben von Dr. **Wo. Oswald.** (Verlag von **Theodor Steinkopff, Dresden.**)

Einleitung.

Der Zweck dieser Arbeit war, die Beziehungen zwischen Adsorption und Kolloidfällung zu untersuchen, die nach der Hypothese von Freundlich[1]) bestehen sollten.

Bekanntlich werden kolloide Lösungen durch Zusatz von Elektrolyten ausgefällt, und es gehört zur vollständigen Fällung eine Mindestkonzentration, der sogenannte Schwellenwert des jeweils vorliegenden Elektrolyten im auszufällenden Sol. Solche Konzentrationen eines Elektrolyten, die kleiner als der Schwellenwert sind, üben selbst in sehr langen Zeiträumen keine fällende Wirkung aus.

Daß es sich bei dem Vorgang der Kolloidfällung um elektrische Erscheinungen handelt, haben neuerliche, sehr exakte Experimentaluntersuchungen von Burton[2]) zur Gewißheit gemacht. Burton fand, daß durch folgeweise Vergrößerung der Elektrolytkonzentration im Sol die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Teilchen immer kleinere Werte annahm, und daß schließlich sogar eine Aenderung der Wanderungsrichtung eintrat. Bei solchen Elektrolytkonzentrationen, die diese Aenderung gerade eben hervorbrachten, erfolgte die Flockung in der kürzesten Zeit.

Man darf aus Burton's Versuchen gewiß den Schluß ziehen, daß der Elektrolyt die Ladung der kolloiden Teilchen neutralisieren muß, damit Fällung eintritt. Da man diese Ladung in Form einer Doppelschicht sich vorzustellen genötigt ist, so wird zu ihrer Neutralisation eine entgegengesetzt gerichtete Doppelschicht erforderlich sein. Diese zweite Doppelschicht liefern die Ionen des zugesetzten

[1]) Koll.-Zeitschr. **1**, 320 (1907); ferner auch Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 345.

[2]) Phil. Mag. ser. 6, **17**, 583 (1909), und **12**, 472 (1906).

Elektrolyten [1]). Hingegen wird ein Zusatz des Elektrolyten in zu großer Konzentration unter Umständen sofortige Wiederaufladung der neutralisierten Teilchen, jedoch mit einer entgegengesetzt gerichteten Doppelschicht, zur Folge haben können, so daß dann eine Richtungsänderung der kataphoretischen Wanderung eintritt.

Während die Resultate von Burton die qualitative Seite des uns beschäftigenden Phänomens erhellt haben, sagen sie doch in quantitativer Hinsicht nichts über den Wirkungsgrad des einzelnen Salzes aus. Als Maß der Salzwirkung käme vor allem der Schwellenwert eines Elektrolyten in Betracht; jedoch ist es praktisch gar nicht möglich, den Schwellenwert zu ermitteln, da in den hierzu erforderlichen langen Beobachtungszeiten das Sol auch anderweite Veränderungen erleiden würde. Sind doch die kolloiden Lösungen ziemlich unbeständige Gebilde. Man hat deshalb als Maß der Wirksamkeit eines Elektrolyten gegen ein Sol die Konzentration in Millimolen pro Liter gewählt, die nach einer bestimmten Zeit eine bestimmte Veränderung des Sols, z. B. vollständige Flockung oder einen bestimmten Farbenwechsel usw., hervorbringt, und sie als den Fällungswert des Salzes bezeichnet.

Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Fällungswerte sind an verschiedenen Solen und nach nicht ganz übereinstimmenden Methoden ermittelt worden, so daß nur die in den einzelnen Tabellen enthaltenen Fällungswerte untereinander vergleichbar sind.

Tabelle 1

As_2S_3-Sol (negativ[2]).

Salz	Fällungswert	Salz	Fällungswert
$\frac{K_3\text{-Zitrat}}{3}$	240	$MgCl_2$	0,717
		$MgSO_4$	0,810
K-Azetat	110	$CaCl_2$	0,649
K-Formiat	86	$SrCl_2$	0,635
KCl	49,5	$BaCl_2$	0,691
KNO_3	50,0	$Ba(NO_3)_2$	0,687
NaCl	51	$ZnCl_2$	0,685
HCl	30,8	$UO_2(NO_3)_2$	0,642
Guanidinnitrat	16,4	Benzidinnitrat	0,087
Anilinchlorid	2,52	Chininsulfat	0,24
Morphinchlorid	0,428	$Al(NO_3)_3$	0,0982
Neufuchsin	0,114	$AlCl_3$	0,0932

[1]) Vgl. Kapillarchemie, 241 f. und 347.

[2]) Nach Versuchen von Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 129 (1903).

Tabelle 2

Pt-Sol (negativ[1]).

Salz	Fällungswert	Salz	Fällungswert
NaOH	130	$BaCl_2$	0,058
NaCl	2,5	$UO_2(NO_3)_2$	0,065
KCl	2,2	$Pb(NO_3)_2$	0,011
$AgNO_3$	0,22	$Al_2(SO_4)_3$	0,013

Tabelle 3

$Fe(OH)_3$-Sol (positiv[1]).

Salz	Fällungswert	Salz	Fällungswert
KCl	9,03	K_2SO_4	0,204
KNO_3	11,9	Tl_2SO_4	0,219
NaCl	9,25	$MgSO_4$	0,217
$BaCl_2/2$	9,64	$K_2Cr_2O_7$	0,194
HCl	400	H_2SO_4	ca. 0,5
$Ba(OH)_2/2$	0,42		

Tabelle 4

$Fe(OH)_3$-Sol (positiv[2]).

Salz	Fällungswert
NaCl	300
Na-Formiat	56
Na-Azetat	33

Aus den mitgeteilten Zahlen ersieht man, daß bei der Fällung von negativen Solen durch anorganische Leichtmetallsalze die fällende Wirkung stark mit der Wertigkeit des Kations ansteigt. Dagegen wirken Säuren, einige Schwermetallsalze und besonders Salze mit organischen Kationen sehr viel stärker, Salze mit organischen Anionen und Basen schwächer als anorganische Normalsalze mit gleichwertigem Kation.

Gerade umgekehrt verhält sich das positive Sol gegen Elektrolyte.

[1]) Nach Versuchen von Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 129 (1903).

[2]) Nach Versuchen von Linder und Picton, Trans. of the Chem. Soc. **4**, 1928 (1905).

Sucht man nach anderen Eigenschaften der Elektrolyte, die sich in ähnliche Reihen einordnen lassen, so gehört zu den wenigen bekannten die Adsorption der Ionen. Tatsächlich spielen Adsorptionsvorgänge bei der Kolloidfällung fraglos eine Rolle. Analysiert man nämlich das ausgeflockte Sol, so findet man darin stets die Ionen, die zur Ausfällung gedient haben. Quantitative Untersuchungen [1]) des aus dem Sol gefällten As_2S_3 haben ergeben, daß die fällenden Kationen ($K^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, Anilinion, Neufuchsinion) trotz der so verschiedenen Fällungswerte stets in nahezu äquivalenten Mengen adsorbiert waren.

Nun werden nach Freundlich[2]) Salze mit organischen Kationen durch Kohle viel stärker aus ihren Lösungen adsorbiert als anorganische Salze mit gleichem Anion, und organische Säuren viel stärker als anorganische. So z. B. fand Freundlich, daß die in Tabelle 1 enthaltenen Anionen in der folgenden Ordnung adsorbiert wurden: Zitronensäure > Essigsäure > Ameisensäure > Chlorwasserstoffsäure, während für die Kationen die umgekehrte Reihenfolge gilt: KCl < HCl < Guanidinnitrat < Anilinchlorid < Morphinchlorid < Neufuchsin.

Die Adsorption dieser Stoffe wurde an Kohle gemessen. Es drängt sich aber die Frage auf: Darf man so ohne weiteres von dem Verhalten von Salzen gegen Kohle Schlüsse auf ihr Verhalten gegen andere Adsorbentien ziehen? Diese Frage war wenigstens in gewissem Umfange bejahend zu beantworten; denn es ist eine in den weitaus meisten der untersuchten Fälle bestätigte Regel, daß die Reihenfolge, in der Stoffe aus ihren Lösungen adsorbiert werden, unabhängig vom Adsorbens ist[3]). Endlich kann man auch Suspensionen und ideale Suspensionskolloide unbedenklich miteinander vergleichen, da ja zwischen ihnen nur Unterschiede in der Größe der suspendierten Teilchen bestehen.

Aus dem im obigen dargelegten Material zieht Freundlich den folgenden Schluß: Wird das Anion stärker adsorbiert als das Kation, so wird es sich vorwiegend an der Oberfläche der kolloiden Teilchen anhäufen und bei einem negativen Sol bewirken, daß das fällende Kation nicht voll zur Wirkung kommt (s. Tabelle 1, K-Zitrat bis KCl); wird das Kation stärker adsorbiert als das Anion, so wird die zur Neutralisation des negativen Sols erforderliche Menge davon schon bei einer kleineren Konzentration an dessen Oberfläche gelangen. Es wird also im negativ geladenen Sol im ersteren Falle eine größere, im

[1]) Whitney und Ober, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 633 (1902); Freundlich, Koll.-Zeitschr. **1**, 320 (1907).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 385 (1907) und auch unveröffentlichte Versuche.

[3]) Freundlich und Losev, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 284 (1907).

anderen eine kleinere Konzentration des fällenden Elektrolyten, als der Wertigkeit seines Kations entspricht, Flockung hervorrufen.

Die umgekehrte Folgerung gilt auch hier wieder für das positive Sol (s. Tabelle 4).

Da für mehrere Schwermetallkationen geringere Fällungswerte gefunden worden sind als für gleichwertige Leichtmetallkationen, andrerseits aber aus einigen Messungen hervorging, daß $AgNO_3$ [1]) durch Kohle und $HgCl_2$ [2]) durch Baumwolle ziemlich stark adsorbiert würden, so konnte man hoffen, durch eine systematische Untersuchung über die Adsorbierbarkeit von Schwermetallsalzen und die durch Schwermetallkationen bewirkte Fällung kolloider Lösungen womöglich quantitative Beziehungen zwischen Adsorption und Kolloidfällung aufzufinden.

Gemäß dem eben Dargelegten zerfällt meine Arbeit in zwei Teile. — Im ersten werde ich über die Adsorption von Schwermetallsalzen, im zweiten über die Kolloidfällung durch Schwermetallkationen berichten.

Ueber die Adsorption von Schwermetallsalzen.

Ueber die Adsorption aus Lösungen ist in neuerer Zeit eine Reihe von Untersuchungen erschienen. Da jetzt eine zusammenfassende Darstellung [3]) der Resultate jener Arbeiten vorliegt, so erscheint es nur nötig, hier noch einmal zu erwähnen, daß das Adsorptionsgleichgewicht durch die Formel:

$$\frac{x}{m} = k\left(\frac{a-x}{v}\right)^n = kc^n \quad (1)$$

dargestellt wird.

Hierin bedeutet x den adsorbierten Anteil in Millimolen, m die dazu erforderliche Menge des Absorbens in Grammen, $\frac{a}{v}$ die Anfangskonzentration in Millimolen pro ccm, $c = \frac{a-x}{v}$ die Gleichgewichtskonzentration. Die Größen k und n sind von der Natur aller beteiligten Stoffe abhängig. Da aber meine Versuche sämtlich in wässeriger Lösung mit dem gleichen Adsorbens, Blutkohle von Merck, ausgeführt sind, so sind k und n charakteristische Konstanten für die gelösten Salze.

---

[1]) Masius, Ueber die Adsorption in Gemischen, Dissertation (Leipzig 1908).
[2]) Vignon, Compt. rend. **116**, 517 (1893).
[3]) Freundlich, Kapillarchemie, 143 f.

Ein einfaches und zweckmäßiges Verfahren zur Berechnung dieser Konstanten ergibt sich folgendermaßen: Logarithmiert man Gleichung (1), so erhält man:

$$\log \frac{x}{m} = \log\ k + n\ \log c \quad (2)$$

das ist die Gleichung einer Geraden, die auf der $\log \frac{x}{m}$-Achse das Stück $\log k$ abschneidet und mit der $\log c$-Achse den Winkel $\arctan n$ bildet. Wie man aus den experimentell ermittelten Punkten die ausgeglichene Gerade konstruiert, ist von Freundlich[1]) angegeben worden.

Die Versuche wurden in der üblichen Weise ausgeführt: Eine abgewogene Kohlemenge wurde mit einem pipettierten Volum der Salzlösung von bekanntem Gehalt, in den Tabellen mit $\frac{a}{v}$ bezeichnet, fünf Minuten kräftig geschüttelt, und nach einstündigem Stehenlassen die Lösung von den letzten Anteilen an Kohle mittels der Zentrifuge getrennt. In der Lösung wurde alsdann die Gleichgewichtskonzentration c bestimmt. Der Wirkungsgrad der Kohle wurde von Zeit zu Zeit mit Bernsteinsäure nachgeprüft und zeigte keine erheblichen Schwankungen.

Es ist notwendig, die Versuchsdauer einigermaßen genau einzuhalten, da auf die erste starke Abnahme der Konzentration ein allmählicher weiterer Abfall folgt. Alle daraufhin untersuchten Lösungen, wie Bernsteinsäure, $HgCl_2$, $CuSO_4$ und Silbersalze, zeigten dieses Verhalten. Wahrscheinlich handelt es sich dabei wesentlich um eine Diffusion des adsorbierten Stoffes in die Kohle, wie sie Davis[2]) bei der Adsorption des Jodes durch Kohle gefunden hat. Daneben verläuft besonders bei den Salzen der edleren Metalle vermutlich auch eine Reduktion durch die Kohle[3]). In der Tat schienen Lösungen von Silbernitrat und Sulfat, wenn sie mehrere Tage an der Kohle geblieben waren, sauer zu reagieren. Messungen hierüber konnten jedoch nicht angestellt werden, da die Säurekonzentration bei weitem nicht der allmählichen Titerabnahme der Silberlösungen entsprach.

Ich will gleich an dieser Stelle zwei Versuchsreihen mitteilen, in denen ich diese allmähliche Abnahme der Salzkonzentration quantitativ verfolgte:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 385 (1907).
[2]) Journ. chem. soc. **91**, 1666 (1907).
[3]) S. z. B. Avery, Journ. soc. chem. ind. **27**, 255 (1908).

Tabelle 5

50 ccm $^1/_{50}$ Ag_2SO_4 = 19,72 ccm KCNS mit je 2 g Kohle.

Nach	1 Stunde	12,78 ccm KCNS
„	6 „	12,70 „ „
„	1 Tag	12,66 „ „
„	2 „	12,42 „ „
„	4 „	12,24 „ „

Der allmähliche Abfall verläuft beim Silbersulfat fast geradlinig unter geringer Neigung zur Zeitachse. Dieses Verhalten ist typisch (Figur 1).

Wesentlich anders verhält sich das Silberazetat:

Tabelle 6

50 ccm $^1/_{20}$ Silberazetat = 19,72 ccm KCNS mit je 1,5 g Kohle.

Nach	$^1/_3$ Stunde	10,56 ccm KCNS
„	$1^1/_2$ „	10,18 „ „
„	6 „	9,78 „ „
„	1 Tag	9,18 „ „
„	2 „	8,58 „ „
„	4 „	7,94 „ „
„	8 „	7,10 „ „

Hier handelt es sich zweifellos um eine starke chemische Beeinflussung durch die Kohle (Figur 1). Jedoch war das Silberazetat das einzige Salz, bei dem ich eine solche Anomalie habe beobachten können. Die Lösung reagierte schon nach zwanzig Minuten sauer, was ich an anderen Silberlösungen im Einklang mit der Beobachtung von Masius[1]) nicht nachweisen konnte.

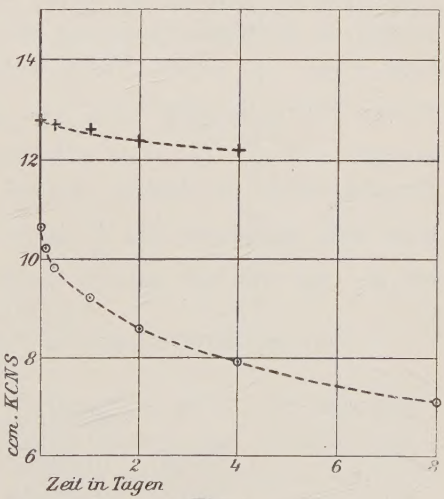

Fig. 1

Es ist bereits mehrfach angedeutet worden, daß es sich bei der Adsorption um einen Gleichgewichtszustand handelt. Natürlich mußte aber untersucht werden, ob unter den gegebenen Versuchsbedingungen auch bei der Adsorption von Schwermetallsalzen Gleichgewichte zur Messung

[1]) loc. cit.

gelangen. Die Gleichgewichtsversuche wurden in der Art angestellt, daß zwei Lösungen von gleichem Absolutgehalt, aber verschiedener Konzentration mit gleich großen Kohlemengen geschüttelt wurden; die konzentriertere Lösung wurde dann nach halbstündigem Stehenlassen durch Wasserzusatz auf das Volumen der anfänglich verdünnteren gebracht. Es zeigte sich, wie nicht anders zu erwarten, daß in der Tat Gleichgewichte vorlagen; die Unterschiede der Konzentrationen waren nicht größer als $\pm$ 0,5 Proz. vom Mittelwert. Wurde z. B. eine 0,025 mol. Lösung von $AgNO_3$ mit Kohle geschüttelt, so ergab sich ein c von 0,01734, während das halb so große Volum einer 0,05 mol. Lösung, deren Konzentration durch den gleichgroßen Zusatz an Kohle inzwischen auf etwa 0,031 mol. gesunken sein mochte, nach Verdoppelung des Volums durch Wasserzusatz ein c von 0,01724 zeigte. Wurde die anfänglich konzentriertere Lösung erst nach mehreren Tagen verdünnt, so betrugen die Abweichungen vom Mittelwert meist mehr als $\pm$ 1 Proz., und sie stiegen bei Silberazetatlösungen bis zu $\pm$ 3 Proz.

Da die Schwermetallsalze meist schwächer adsorbiert werden, als die von früheren Forschern untersuchten Stoffe, so mußte noch die Frage geprüft werden, wie genau Gleichung (1) bei kleinen Aenderungen der Anfangskonzentration den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt. Zu diesem Zweck wurde Bernsteinsäure von der konstanten Anfangskonzentration $\frac{a}{v} = 1/10$ äq. mit wechselnden Kohlemengen versetzt. Es zeigte sich dabei, daß die paraboloide Konzentrationsfunktion bei kleinen Mengen des Adsorbens den Tatsachen nicht mehr entspricht: das $\frac{x}{m}$ nahm von einem gewissen Punkte an mit m, oder was auf dasselbe hinauskommt, mit wachsendem c ab.

Tabelle 7

1/10 äq. Bernsteinsäure mit wechselnder Kohlemenge.

m	c (Mittelwerte)	$\frac{x}{m}$ (Mittelwerte)
0,100	0,09647	1,759
0,200	0,09270	1,824
0,300	0,08878	1,870
0,500	0,08056	1,945
0,700	0,07288	1,945
1,000	0,06236	1,881
1,500	0,04825	1,725
2,000	0,03740	1,564
3,000	0,02118	1,314
5,000	0,00859	0,914

Ein anderes Adsorbens, gefällte und geglühte Kieselsäure, zeigte ein ähnliches Verhalten; jedoch liegen hier die Punkte nicht so regelmäßig; es mag dies in der Inhomogenëität des adsorbierenden Stoffes seine Ursache haben. Figur 2 zeigt die logarithmischen Diagramme. Eine negative Adsorption, d. h. vorwiegende Adsorption des Lösungsmittels, tritt in dem gemessenen Gebiete nicht ein. Es scheint aber so, als würde $k = 0$ und $n = -\infty$, wenn m sich der Null beliebig nähert.

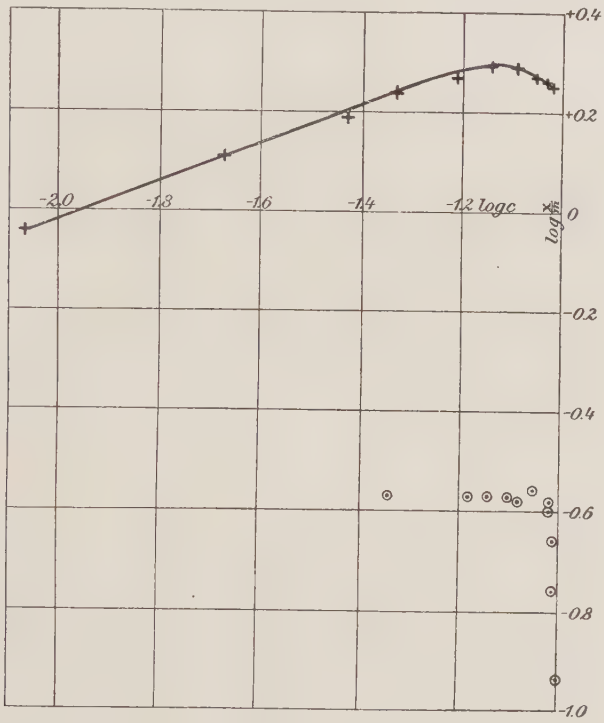

Fig. 2

Uebrigens zeigt nicht nur Bernsteinsäure dieses eigentümliche Verhalten. Ich habe es auch an Zink-, Kupfer- und Bleisalzen gefunden. Offenbar handelt es sich um eine ganz allgemeine Erscheinung. Aus Adsorptionsmessungen, die Masius[1]) an Salzsäure vorgenommen hat, geht auch hervor, daß bei einer jeden Anfangskonzentration eine zu kleine Menge Adsorbens eine Abnahme der $\frac{x}{m}$-Werte zur Folge hatte.

[1]) loc. cit.

Die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß ein bestimmtes Volum jeder Lösung einer Mindestmenge Adsorbens bedarf, damit eine solche Adsorption eintritt, die durch die mehrfach erwähnte Konzentrationsfunktion dargestellt wird. Bei dem gleichen gelösten Stoff genügt hierzu in kleineren Konzentrationen auch eine kleinere Menge Adsorbens, ebenso bei verschieden stark adsorbierbaren Stoffen für den, der stärker adsorbiert wird[1]).

Es sind vorwiegend solche Schwermetallsalze untersucht worden, für deren Bestimmung man über hinreichend genaue und bequeme Methoden verfügt. Da es sich, wie schon oben erwähnt wurde, herausstellte, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Spaltung der Salze in Säure und Hydroxyd nicht in nachweisbarem Maße eintrat, so konnten auch einige Chloride, deren Kation nicht oder unbequem zu titrieren ist, in die Untersuchung mit einbezogen werden.

Die in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Werte $\frac{x}{m}$ ber. sind zu den experimentell gefundenen c-Werten durch graphische Interpolation aus dem logarithmischen Diagramm erhalten worden. — Die Werte für k führe ich nicht mit an, da sich meine Untersuchungen naturgemäß auf verdünnte Lösungen beschränkt haben.

Silbersalze.

Das Silber wurde in bekannter Weise mit KCNS titriert.

Tabelle 8 Silbernitrat; $n = 0{,}35$.

$\frac{a}{v'}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0500	50	1,658	0,03841	0,3494	0,34 (7)
„	„	2,000	0,03641	0,3398	0,34 (0)
„	„	2,624	0,03291	0,3256	0,32 (6)
„	„	3,124	0,03012	0,3182	0,31 (6)
0,0250	100	3,000	0,01729	0,2569	0,26 (3)
0,0200	40	1,000	0,01371	0,2515	0,24 (0)
„	„	1,500	0,01142	0,2288	0,22 (6)
„	„	2,000	0,00941	0,2118	0,21 (2)
„	„	2,500	0,00771	0,1967	0,19 (7)
0,0100	100	2,000	0,00627	0,1867	0,18 (4)
„	„	3,000	0,00507	0,1643	0,17 (7)

[1]) Ob es sich bei dieser doch sehr eigenartigen Abnahme der $\frac{x}{m}$-Werte überhaupt um eine reine Adsorptionserscheinung handelt, erscheint mir zweifel-

Tabelle 9

$^1/_2$ Silbersulfat; $n = 0{,}30$.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0200	50	1,000	0,01623	0,1885	0,18 (6)
„	„	2,000	0,01296	0,1760	0,17 (8)
„	„	3,000	0,01004	0,1660	0,16 (6)
0,0100	„	1,000	0,00703	0,1487	0,14 (9)
„	100	3,000	0,00579	0,1404	0,14 (0)
„	50	2,000	0,00479	0,1302	0,13 (1)

Tabelle 10

Silberazetat.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.
0,0500	50	1,500	0,02677	0,7742
„	„	2,000	0,02302	0,6744
„	„	2,500	0,02023	0,5953
„	„	3,000	0,01770	0,5384
0,0200	„	1,000	0,01193	0,4036
„	„	2,000	0,00779	0,3052
„	„	2,500	0,00641	0,2718
0,0100	100	1,500	0,00594	0,2688
„	„	3,000	0,00384	0,2053

Für Silberazetat läßt sich ein halbwegs einwandfreier Wert des n nicht angeben, und deshalb kann man auch $\frac{x}{m}$-Werte nicht berechnen. Die logarithmische Kurve wird zunehmend flacher; dies kommt natürlich daher, daß die oben geschilderte Zersetzung des Salzes an der Kohle bei größerem $\frac{x}{m}$, also bei einer größeren Konzentration in der adsorbierten Schicht, schneller als bei einer kleineren Konzentration verläuft.

Bleisalze.

Das Bleiion wurde nach der Methode von Moser[1]) bestimmt. Die essigsaure Bleisalzlösung wird mit einer bekannten Menge KJO_3

haft. Ich habe mehrfach die Beobachtung gemacht, daß zu kleine Kohlemengen nach einstündigem Stehen mit der Lösung zum großen Teile noch suspendiert waren, während größere Mengen, die eine normale Adsorption hervorriefen, sich abgesetzt hatten. Vielleicht liegt hier ein kapillarelektrisches Phänomen vor.

[1]) Chem. Ztg. **30**, 9 (1906).

versetzt, so daß das $Pb^{\cdot\cdot}$ als $Pb(JO_3)_2$ ausfällt. In einem aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit wird alsdann der Ueberschuß an Jodation in saurer Lösung mittelst Jodion und Thiosulfat gemessen. — Selbst bei peinlichster Einhaltung der Versuchsbedingungen gelang es mir allerdings nicht, mit Sicherheit eine größere Genauigkeit als $\pm$ 0,8 Proz. zu erzielen.

Tabelle 11

Bleinitrat; $n = 0{,}26$.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0500	50	1,000	0,04401	0,2996	0,26 (6)
„	„	2,000	0,03879	0,2802	0,26 (0)
„	„	3,000	0,03366	0,2724	0,24 (8)
0,0200	„	1,000	0,01616	0,1921	0,20 (7)
„	„	3,000	0,00945	0,1758	0,18 (0)
0,0100	„	1,000	0,00667	0,1667	0,16 (4)
„	„	2,000	0,00430	0,1425	0,14 (6)
„	„	3,000	0,00239	0,1269	0,12 (6)

Die mangelhafte Genauigkeit der Methode äußert sich in der teils recht großen Differenz zwischen den beobachteten und berechneten $\frac{x}{m}$-Werten.

Tabelle 12

Bleiazetat (halbquantitativ).

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.
ca. 0,5	50	1,000	0,037	0,65
„	„	2,000	0,028	0,54
„	„	3,000	0,022	0,47

Die Versuche mit Bleiazetat wurden unter möglichster Ausschließung der atmosphärischen Kohlensäure ausgeführt. Die Lösung wurde mit Leitfähigkeitswasser hergestellt, nachdem Salz und Kohle abgewogen waren. Trotzdem enthielten so bereitete Lösungen von Anfang an Bleikarbonat, und die $\frac{x}{m}$-Werte sind infolgedessen zu groß, weil ja das Karbonat als feste Phase erscheint, also „adsorbiert“ ist.

Da Bleichlorid in saurer Lösung durch KJO_3 oxydiert wird, es aber von Interesse war, auch dieses Salz auf seine Adsorbierbarkeit zu prüfen, so wurde die Bestimmung durch Titration des Chlorions bewerkstelligt.

Tabelle 13

Bleichlorid.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.
0,02113	50	0,500	0,02017	0,0950(!)
„	„	1,000	0,01893	0,1097
„	„	2,000	0,01686	0,1066

Gleichfalls durch Titration des Anions wurde für KCl bei einem c von 0,0468 ein $\frac{x}{m}$ von 0,0403 ermittelt. Auch Zinkchlorid wurde in der gleichen Weise bestimmt.

Tabelle 14

Zinkchlorid.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.
0,0500	50	2,000	0,04731	0,06720(!)
„	„	4,000	0,04421	0,07240
0,0200	„	2,000	0,01798	0,05046
„	„	4,000	0,01622	0,04725

Kupfersalze.

Für die Bestimmung des Kupfers wurde die empfehlenswerte Methode von Gooch und Heath[1]) angewandt, die darin besteht, daß das in stark essigsaurer Lösung durch $Cu^{\cdot\cdot}$ aus einem sehr großen Ueberschuß an KJ ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen wird. Offenbar wird unter den Versuchsbedingungen verhindert, daß das Kuproion die Oxydation des Jodkaliums durch den Luftsauerstoff beschleunigt. Bei regelmäßigen Arbeiten konnte eine Menge von 12 mg Kupfer bequem mit einer Genauigkeit von 1 Proz. bestimmt werden.

Tabelle 15

Kupfersulfat.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.
0,0500	50	2,000	0,04228	0,1931
„	„	3,000	0,03854	0,1910
„	„	4,000	0,03501	0,1874

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**, 119 (1907).

Tabelle 16

Kupfernitrat; $n = 0{,}22$.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0500	50	2,000	0,03940	0,2650	0,25 (4)
„	„	4,000	0,03032	0,2459	0,24 (0)
0,0200	„	2,000	0,01240	0,1898	0,19 (1)
„	„	4,000	0,00625	0,1718	0,16 (8)
0,0100	„	1,000	0,00674	0,1628	0,17 (0)
„	„	2,000	0,00390	0,1524	0,15 (2)

Tabelle 17

Kupferchlorid.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.
0,0500	50	1,000	0,04675	0,1626 (!)
„	„	2,000	0,04301	0,1747
„	„	3,000	0,03953	0,1745
„	„	4,000	0,03608	0,1740

Endlich wurde noch die Adsorption aus Quecksilberchloridlösungen gemessen. Zur Bestimmung diente das von mir [1]) beschriebene Cyanidverfahren, das darauf basiert, daß eine dissoziierte Merkuriverbindung mittels KCN in nicht dissoziiertes $Hg(CN)_2$ übergeführt wird, wobei eine kleine Menge von $H^{\cdot}$ als Katalysator dient. Der erste Ueberschuß an KCN wird durch den Umschlag von p-Nitrophenol angegeben.

Tabelle 18

Quecksilberchlorid; $n = 0{,}49$.

$\frac{a}{v}$	v	m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.
0,0500	50	0,500	0,02925	2,0753	2,09
„	„	1,000	0,01694	1,6531	1,60
„	„	2,000	0,00687	1,0783	1,04
„	„	2,500	0,00510	0,8981	0,90 (2)
0,0200	„	0,500	0,00843	1,1566	1,16
„	„	1,000	0,00409	0,7955	0,80 (4)
„	„	2,000	0,00148	0,4631	0,47 (9)
0,0100	„	0,500	0,00315	0,6854	0,70 (8)
„	„	0,750	0,00184	0,5440	0,54 (4)
„	„	1,000	0,00089 (?)	0,4554 (?)	—

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 456 (1908).

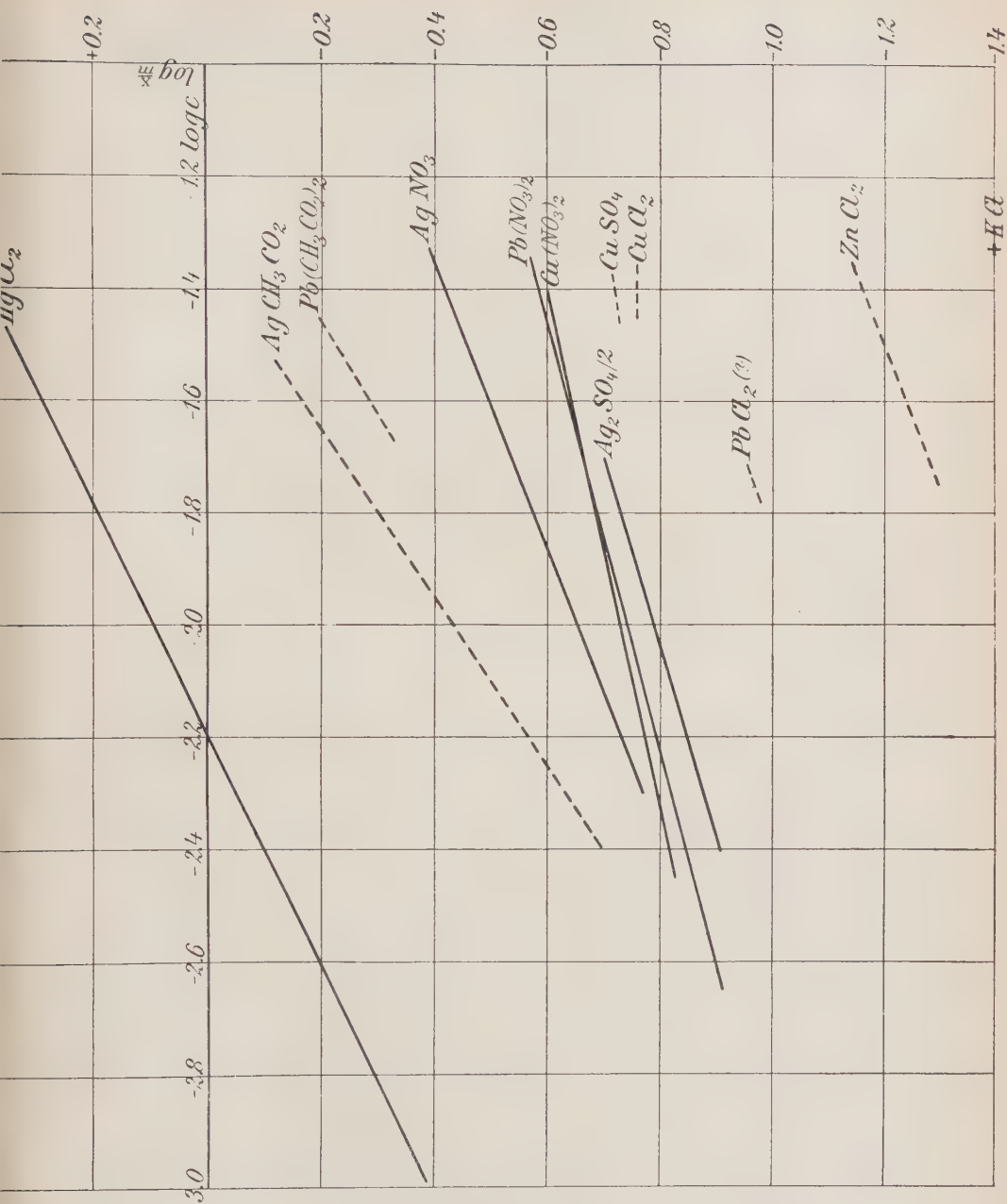
+0.2
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
-1.2
-1.4
log $\frac{m}{m_x}$
1.2 log c
-3.0
-2.8
-2.6
-2.4
-2.2
-2.0
-1.8
-1.6
-1.4
$Hg Cl_2$
$Ag C_2H_3 O_2$
$Pb(C_2H_3 O_2)_2$
$Ag NO_3$
$Pb(NO_3)_2$
$Cu(NO_3)_2$
$Cu SO_4$
$Cu Cl_2$
$Ag_2 SO_4/2$
$Pb Cl_2$ (?)
$Zn Cl_2$
$+H Cl$

Fig. 3

Aus den in den Tabellen 8 bis 18 mitgeteilten Zahlen ersieht man, daß die Adsorbierbarkeit der Schwermetallsalze innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt. So wird bei gleichem c $HgCl_2$ rund dreißigmal so stark adsorbiert wie $ZnCl_2$.

Figur 3 zeigt ferner, daß Anklänge an die Spannungsreihe vorhanden sind. Sieht man vom wenig dissoziierten $HgCl_2$ ab, so ist $Pb(NO_3)_2$ das einzige Salz, das sich in die Reihe nicht recht einordnen lassen will. Sonst werden ganz allgemein Salze gleicher Anionen um so stärker adsorbiert, je edler das Kation ist.

Der Einfluß der Anionen äußert sich in der schon mehrfach beobachteten Reihenfolge; Nitrate, die die Oberflächenspannung des Wassers weniger erhöhen als Sulfate und Chloride, werden stärker als diese adsorbiert. Noch größer ist die Adsorption der Azetate, ebenso wie ja auch Essigsäure stärker als anorganische Säuren adsorbiert wird; doch mögen hierbei auch Einflüsse des Dissoziationsgrades mitspielen. Wie groß der Anteil der Anionen bei der Adsorption sein kann, lehrte ein gelegentlich ausgeführter Versuch mit KCNS, das viermal so stark wie KCl, fast so stark wie $CuCl_2$ adsorbiert wird.

Wie schon erwähnt wurde, konnte nach erfolgter Adsorption eine Spaltung der untersuchten Salze in Säure und Hydroxyd trotz dieses großen Einflusses der beiden Ionen im allgemeinen nicht nachgewiesen werden [1]). Hieraus und aus dem Umstande, daß $HgCl_2$ so sehr viel stärker adsorbiert wird, als der Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe entspricht, darf man wohl den Schluß ziehen, daß auch den nicht gespaltenen Molekeln bei der Adsorption eine wichtige Rolle zukommt.

Bei der Adsorption an anderen Adsorbentien verhalten sich Salze häufig anders als an Kohle. So fand van Bemmelen [2]), daß K_2SO_4 bei der Adsorption an rotem Mangandioxydhydrat in Säure und Alkali gespalten wurde; hierbei wurde vorwiegend Alkali adsorbiert. Auch findet man in der Literatur die Angabe, daß beim Beizen von Fasern mit Aluminiumsalzen vorwiegend das Hydroxyd adsorbiert wird, während eine an Säure angereicherte Lösung zurückbleibt.

[1]) Jedoch lassen es die Untersuchungen über die Adsorption von Anilinsalzen von Masius (loc. cit.) sehr wohl möglich erscheinen, daß eine solche Spaltung in sehr geringem Grade eintritt.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 324 (1881).

Eine Erklärung für diese Spaltung findet man in der Untersuchung von Freundlich und Neumann [1]) über die Adsorption von Farbstoffen; die genannten Forscher fanden, daß die Spaltung, die die Farbstoffe erleiden, lediglich in einem Ionenaustausch zwischen dem gelösten Stoff und einer salzartigen Verunreinigung des Adsorbens besteht [2]).

Eine Adsorptionshypothese über die Giftwirkung. [3])

Die auffallend starke Adsorbierbarkeit des Quecksilberchlorids legte die Vermutung nahe, daß vielleicht die desinfizierende Kraft dieses Salzes, oder überhaupt die Desinfektionswirkung enge Beziehungen zur Adsorption haben müßte.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 538 (1909).

[2]) Auch die eigentümliche Spaltung des Silberazetats an Kohle könnte man durch einen solchen Austausch zu erklären suchen. Nimmt man nämlich an, daß das Silberion mit dem adsorbierten Anion ein in Essigsäure unlösliches Salz bildet, so wird der Unterschied zwischen dem Verhalten des Azetats und dem der anorganischen Salze verständlich. Die durch das Silberion in Freiheit gesetzte Base müßte sehr schwach sein und ist, wie aus den Versuchen von Freundlich und Neumann hervorgeht, sicher sehr stark adsorbierbar, so daß dann hier vermutlich eine Spaltung eintritt, die der von Masius (l. c.) beschriebenen Spaltung des Anilinazetats ganz analog ist.

[3]) Zu den nachfolgenden Ueberlegungen bemerkt Herr Dr. Freundlich das Folgende: Ikeda weist darauf hin, daß die Kurven, die man erhält, wenn man die Anzahl der nach der Einwirkungszeit t noch keimfähigen Sporen und die Zeit t in einem Koordinatensystem aufträgt, sich durch eine Gleichung $n^{1/2}\, t = K$ darstellen lassen, in der K eine von der Konzentration abhängige Größe ist. Das Reziproke von K ist, wie Ikeda zeigt, ein Maß für den Desinfektionseffekt der betreffenden Lösung; denn je länger die Zeit der Einwirkung t ist, und je größer die Zahl n der überlebenden Sporen verglichen mit der Zahl n_0 der anfänglich vorhandenen Sporen, um so schwächer desinfizierend ist die Lösung. Der Desinfektionseffekt E ist also $E = \frac{n_0^{1/2}}{K}$; man muß K durch $n_0^{1/2}$ dividieren, um von der Anfangszahl unabhängig zu sein. Für K und damit für das proportionale $\frac{K}{n_0^{1/2}}$ findet Ikeda die Gleichung: $\frac{K}{n_0^{1/2}} = \text{konst.}\, v^{0,81}$, wo v die Verdünnung ist. Ersetzt man v durch 1/c und $\frac{K}{n_0^{1/2}}$ durch 1/E, so ergibt sich: $E = \text{konst.}\, c^{0,81}$. Nimmt man nun an, daß der Desinfektionseffekt in irgendeiner Weise mit der an der Grenzfläche der Bakterien adsorbierten Menge des Desinfektionsmittels zusammenhängt, also daß E proportional $x \cdot m$ ist, so erkennt man die erwähnte Gleichung als Adsorptionsformel wieder. Auf diese

Nur scheinbar widersprach dem zunächst die von Krönig und Paul[1]) festgestellte Tatsache, daß den Ionen der Desinfektionsmittel, soweit sie dissoziiert sind, die Wirkung zukomme. Die Theorie der Ionenwirkung wird auch durch eine so große Zahl von Experimenten der genannten Forscher gestützt, daß man an ihr füglich nicht zweifeln darf. Krönig und Paul weisen aber selber darauf hin, daß man längst nicht alle von ihnen gefundenen Resultate durch die Ionentheorie erklären kann.

Tatsächlich enthält ihre Veröffentlichung schon den Hinweis darauf, daß bei der Giftwirkung die Adsorption des gelösten Stoffes eine Rolle spielt. Die in einer früheren Arbeit[2]) der genannten Forscher enthaltenen Versuche sind von Ikeda[3]) einer Rechnung unterzogen worden, die ich im folgenden wiedergebe:

„Trägt man auf der Ordinatenachse eines rechtwinkligen Koordinatensystems den dekadischen Logarithmus der Anzahl der nach Einwirkung der Sublimatlösungen noch keimfähigen Sporen (Figur 4) und auf der Abszissenachse die zugehörige Zeit in Minuten auf, so erhält man für die Verdünnungen (ein Mol in v Litern) $v = 16$ Liter, $v = 32$ Liter, $v = 64$ Liter, $v = 128$ Liter und $v = 256$ Liter die fünf Kurven A, B, C, D und E, die bei den stärkeren Konzentrationen ziemlich steil und geradlinig verlaufen und mit zunehmender Verdünnung flacher und gekrümmter werden.

Die Zeit t, welche nötig ist, um bei den einzelnen Verdünnungen v denselben Desinfektionseffekt hervorzubringen, d. h. die Zahl der keimfähigen Sporen auf n zurückzuführen, erhält man, wenn man in den entsprechenden Abständen parallele Linien zur Abszissenachse zieht. Die Entfernungen der Schnittpunkte dieser Linien von der Ordinatenachse geben die gesuchte Zeit in Minuten an. Auf diese Weise sind in Figur 4 die Zeiten für $n = 1000$, $n = 500$, $n = 250$, $n = 100$, $n = 50$, $n = 20$ gefunden und in Tabelle 19 nebst den zugehörigen Verdünnungen v eingetragen.

Vergleicht man die Zahlen der senkrechten Reihen, die also die für denselben Desinfektionseffekt bei steigender Verdünnung erforderlichen

Rechnung bezieht sich die Bemerkung von Herrn Bechhold (Koll.-Zeitschr. **5**, 23, 1909). Die im Text entwickelte Ueberlegung von Herrn Morawitz ist unabhängig entstanden und bringt eine bestimmtere Anschauung darüber, wie die Giftwirkung von der adsorbierten Menge und der Zeit abhängt.

[1]) Zeitschr. f. Hygiene **25**, 1—112 (1897).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 421 (1896).

[3]) Krönig und Paul, S. 96.

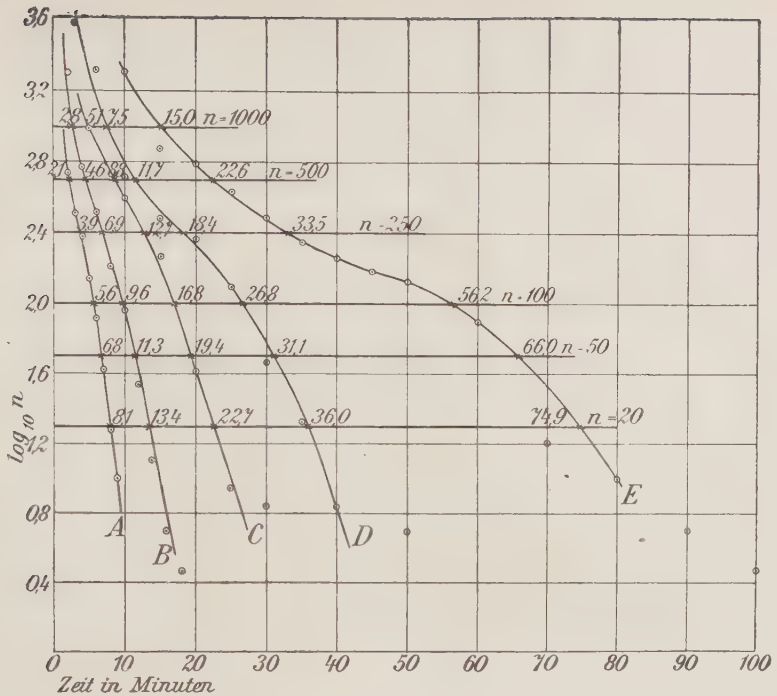

Fig. 4

Tabelle 19

v Lt.	$n = 1000$	$n = 500$	$n = 250$	$n = 100$	$n = 50$	$n = 20$
16	—	2,1 (2,6)	3,9 (4,0)	5,6 (5,9)	6,8 (6,9)	8,1 (8,0)
32	2,8 (2,9)	4,6 (4,4)	6,9 (6,9)	9,6 (9,9)	11,3 (11,7)	13,4 (13,6)
64	5,1 (4,9)	8,8 (7,5)	12,7 (11,7)	16,8 (16,9)	19,4 (19,7)	22,7 (23,1)
128	7,5 (8,3)	11,7 (12,7)	18,4 (19,8)	26,8 (28,7)	31,1 (33,7)	36,0 (39,3)
256	15,0 (14,0)	22,6 (21,2)	33,5 (33,6)	56,2 (48,9)!	66,0 (57,2)!	74,9 (66,7)!

Zeiten in Minuten darstellen, so findet man, daß sie bei der Verdoppelung des Volums ungefähr in demselben Verhältnis zunehmen. Wenn die Zeit, welche bei der Verdünnung v nötig ist, um die Zahl der keimfähigen Sporen auf n zu reduzieren, durch den Ausdruck $t_{n;v}$ dargestellt wird, so können die zwischen diesen Zeiten bestehenden Beziehungen durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$\frac{t_{n;\,2v}}{t_{n;\,v}} = \frac{t_{n_1;\,2v}}{t_{n_1;\,v}} \text{ oder } \frac{t_{n;2v}}{t_{n_1;2v_1}} = \frac{t_{n;v}}{t_{n_1;v_1}}.$$

Zum Beispiel: $\frac{t_{250;32}}{t_{250;16}} = 1{,}77; \quad \frac{t_{50;64}}{t_{50;32}} = 1{,}72.$

Die einzelnen Werte dieses Verhältnisses liegen meist zwischen 1,6 und 1,8, doch kommen auch extreme Werte von 1,3 und 2,1 vor. Das allgemeine geometrische Mittel dieser Verhältniszahlen ist sehr annähernd 1,7. Da die Verdünnungen der Formel $2^m \times 16$ entsprechen, ist es möglich, unter Zugrundelegung von $t_{n;\,16}$ die Einwirkungszeit zu berechnen, welche bei einer anderen Verdünnung zu demselben Desinfektionseffekt führt. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$t_{n;\,16\times 2^m} = 1{,}7^m \,.\, t_{n;\,16}.$$

Zu diesem Zwecke ist es besser, nicht die tatsächlich beobachteten Werte von $t_{n;\,16}$, welche nur klein sind und deshalb mit verhältnismäßig großen Fehlern behaftet sein können, der Rechnung zugrunde zu legen, sondern die Zahlen zu benutzen, welche sich aus folgender Gleichung ergeben: $t_{n;\,16} = \left(\frac{t_{n;\,16} \times t_{n;\,32} \times t_{n;\,64} \times t_{n;\,128} \times t_{n;\,256}}{1{,}7^{(1+2+3+4)}}\right)^{1/5}$

Die auf diese Weise berechneten Zeitwerte sind in Tabelle 19 in Klammern rechts neben die tatsächlich beobachteten Zahlen gesetzt. Die Uebereinstimmung zwischen beiden Reihen ist ziemlich gut mit einigen mit Ausrufungszeichen versehenen Ausnahmen. Da $1{,}7 = 2^{0{,}763}$ ist, können wir dieselbe Beziehung etwas allgemeiner in folgender Form ausdrücken: $t_{n;\,v} = C \,.\, v^{0{,}763}$.

$t_{n;\,v}$ ist die Zeit in Minuten, welche nötig ist, die Zahl der keimfähigen Sporen auf n zu reduzieren, und C_n ist eine Konstante, die zwar unabhängig von der Verdünnung, aber eine Funktion von n ist."

Setzen wir jetzt in dieser Gleichung $v = \frac{1}{c}$, so erhalten wir: $t_{n;\,v} = C_n \,.\, c^{-0{,}763}$ und durch eine kleine Umformung: $\frac{1}{t_{n;\,v}} = C'_n \,.\, c^{0{,}763}$.

Die rechte Seite dieser Gleichung hat eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der Adsorptionsisotherme: $\frac{x}{m} = k\,c^p$.

Man kann auch in der Tat die von Ikeda ohne alle hypothetischen Vorstellungen über das Wesen der Desinfektionswirkung entwickelte Funktion auf folgendem hypothetischen Wege ableiten[1]):

Bringt man eine Giftlösung in Berührung mit den zu tötenden Keimen, so wird wahrscheinlich in ähnlicher Weise wie an Kohle eine Adsorption des Giftes eintreten, und seine Konzentration an der Oberfläche m der Bakterien wird durch die Adsorptionsfunktion: $\frac{x}{m} = k\,c^p$ dargestellt werden. Dieser Konzentration proportional wird die Wirkung sein.

[1]) Die folgenden Betrachtungen beziehen sich nur auf Protoplasmagifte.

Worin besteht aber die tötende Wirkung? — Der nur an der Oberfläche der Keime angehäufte Giftstoff kann natürlich eine solche spezifische Wirkung nicht ausüben. Er muß in das Innere der Zelle hineindiffundieren, und die Geschwindigkeit dieser Diffusion ist seiner Konzentration an der Oberfläche der Zellen proportional. Wir können dann schreiben: $\frac{K}{t} = k\,c^p$.

Die Gleichgewichtskonzentration c ist von Krönig und Paul leider nicht bestimmt worden. Da aber die Konzentrationsänderungen keineswegs sehr erheblich gewesen sein können, so dürfen wir mit einiger Annäherung $c = 1/v$, die Gleichgewichtskonzentration gleich der Anfangskonzentration setzen, und erhalten so unter Zusammenfassung der Faktoren: $\frac{1}{t} = C\,c^p$.

Dies ist die gleiche Funktion, wie sie Ikeda abgeleitet hat. Die Gleichung sagt aus, daß die Geschwindigkeit, mit der die Lösung eines Stoffes desinfizierend wirkt, proportional der aus dieser Lösung adsorbierten Menge ist. Sie macht es sehr wahrscheinlich, daß man das erste Stadium der Vergiftung als eine Adsorption des Giftes anzusehen hat.

Auch sonst findet man bei Krönig und Paul noch so manches, was sich ungezwungen als Adsorptionswirkung erklären läßt. Besonders interessant sind zwei Fälle, wo die konzentrierteren Lösungen schwächer wirken als die verdünnteren, die Lösung von Wasser in Phenol schwächer als die Lösung von Phenol in Wasser, und die molare Lösung von $CuCl_2$ schwächer als die $^1/_4$molare. Den ersteren Fall könnte man durch die Annahme zu erklären suchen, daß beide Male vorwiegend der gelöste Stoff adsorbiert wird. Beide Erscheinungen lassen sich aber auf Grund des S. 8 beschriebenen Phänomens erklären, daß eine Mindestmenge Adsorbens dazu gehört, um normale Adsorption hervorzurufen. Insbesondere für $CuCl_2$ läßt sich dies sehr wahrscheinlich machen; denn aus den in Tabelle 17 mitgeteilten Zahlen ersieht man, daß die logarithmische Adsorptionsisotherme dieses Salzes sehr flach verläuft, fast parallel zur $log\,c$-Achse. So sind hier die Bedingungen für eine anomale Adsorption besonders günstig. — Die Reihenfolge: Nitrat > Chlorid, Sulfat findet man gleichfalls häufig wieder. Dagegen erscheinen die Azetate nicht an der ersten Stelle, an der man sie zufolge ihrer stärkeren Adsorbierbarkeit erwarten sollte; vermutlich deshalb, weil sie weniger dissoziiert sind als die Schwermetallsalze anorganischer Säuren.

Die Frage, ob eine Adsorptionstheorie der Giftwirkung Berechtigung besitzt oder nicht, kann leicht experimentell geprüft werden. Spielt die Adsorption des gelösten Desinfektionsmittels wirklich die Rolle, die ich ihr zuzuschreiben geneigt bin, so muß eine Lösung, die ein Desinfektionsmittel und einen indifferenten, aber stark adsorbierbaren Stoff enthält, weniger wirksam sein als die reine Lösung des Desinfektionsmittels [1]). Ja, es könnte sogar der Fall eintreten, daß ein schwaches [2]), aber stark adsorbierbares Desinfiziens die Wirkung eines stärkeren, weniger adsorbierbaren kaum zur Geltung kommen läßt.

Ich muß jetzt noch auf einige Voraussetzungen eingehen, die in meiner Ableitung der Funktion der Giftwirkung stillschweigend gemacht worden sind. - Erstens wurde darin angenommen, daß die Aenderung des Dissoziationsgrades durch die Verdünnung keinen Einfluß bei der Giftwirkung hat. Wir wissen aber aus den Versuchen von Krönig und Paul, daß eine solche Annahme nicht statthaft ist; vielmehr müßte man erwarten, daß mit fortschreitender Verdünnung eine relative Zunahme der Giftwirkung eintritt. Die andere Voraussetzung ist die, daß die Konzentration des Giftes in der Zelle während der ganzen Zeit gleich Null bleibt, und so die Diffusionsgeschwindigkeit konstant und nur abhängig von der Konzentration in der Adsorptionsschicht ist. Dies ist natürlich nicht der Fall. Zur Tötung bedarf es vielmehr einer bestimmten Konzentration des Giftes in der Zelle, und deshalb wird die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Abnahme der $\frac{x}{m}$-Werte nicht nur absolut, sondern auch noch relativ kleiner werden. Im Falle des Sublimats scheinen sich diese beiden Einflüsse einigermaßen zu kompensieren. Wollte man aber Versuche mit einem schwachen Protoplasmagift auf Grund der Adsorptionshypothese berechnen, so würde vermutlich die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Zeiten sehr mangelhaft sein.

Könnte so eine Adsorptionstheorie auch genügen, die Wirkung eines einzelnen starken, nicht oder vollkommen dissoziierten Protoplasmagiftes zu erklären, so wird man doch mit ihrer Hilfe allein keine Vergleiche über die Stärke verschiedener Gifte anstellen können, auch wenn sie das gleiche Giftion enthalten [3]). Man wird vielmehr

[1]) Masius, loc. cit.

[2]) Unter einem schwachen Gift verstehe ich ein solches, das erst bei einer verhältnismäßig großen Konzentration in der Zelle tötend wirkt.

[3]) Andere Gifte kann man natürlich gar nicht miteinander vergleichen.

außerdem noch die (unbekannte) Dissoziation in der Adsorptionsschicht, die wahrscheinlich von der in der ursprünglichen Lösung nicht sehr verschieden sein wird, und die Diffusionsgeschwindigkeit des Giftes zu berücksichtigen haben.

Ueber die Kolloidfällung durch Schwermetallsalze.

Untersuchungen über die Fällung kolloider Lösungen durch Elektrolyte sind mehrfach [1]) angestellt worden, und es sind auch Schwermetallsalze in die Versuche mit einbezogen worden, so daß aus dem vorliegenden Material Fällungswerte für alle von mir untersuchten Schwermetallkationen hätten berechnet werden können. Gleichwohl erschien es von Interesse, nach einer einheitlichen Methode und an ein und demselben Sol die Fällungswerte aller in Betracht kommenden Schwermetallsalze zu ermitteln. Da diese Werte für die untersuchten Salze meist sehr weit auseinander liegen, so genügte eine Methode, mit der eine Genauigkeit von 10—20 Proz. erreicht werden konnte.

Nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen erwies es sich, daß sich eine solche Genauigkeit in der bequemsten Weise bei Verwendung der hochroten kolloiden Goldlösung erzielen läßt. Ehe ich aber auf die Versuche selbst näher eingehe, will ich über meine Erfahrungen bei der Herstellung dieses Sols berichten.

Die hochrote Goldlösung wurde nach Zsigmondy[2]) durch Reduktion einer mittels Kaliumkarbonat alkalisch gemachten Goldchloridlösung hergestellt; als Reduktionsmittel diente Formaldehyd bei Siedetemperatur. Zsigmondy gibt selbst an, daß nach seinem Verfahren oft sehr gute, manchmal aber auch ganz trübe, sogar violette Lösungen entstehen, die nach kurzer Zeit das Gold ausfallen lassen. Es ist mir gelungen, den Fehler in seinem Rezept aufzufinden, so daß ich in der Lage war, die Reaktion stets in der gewollten Weise zu lenken.

Zsigmondy schreibt vor, daß man die Vermischung von Goldchlorid und Kaliumkarbonat während des Erwärmens vornehmen soll. Das ist durchaus unzweckmäßig. Meine Versuche haben vielmehr mit Sicherheit ergeben, daß Goldchlorid und Kaliumkarbonat ganz verschieden miteinander reagieren, je nachdem, ob man die Ver-

[1]) Ich nenne hier die Arbeiten von Freundlich, loc. cit., Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 385 (1904), Woudstra, ebenda **61**, 607 (1908).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 697 (1901).

mischung bei Zimmertemperatur oder bei höherer Temperatur vornimmt, und daß nur das bei niederer Temperatur entstandene Produkt sich bei Siedetemperatur zur hochroten Goldlösung reduzieren läßt.

Die Beschreibung einiger Versuche, die ich über diesen Gegenstand anstellte, wird die Richtigkeit meiner Behauptung erweisen.

Vermischte ich Goldchlorid und Kaliumkarbonat in dem von Zsigmondy vorgeschriebenen Verhältnis, bei Zimmertemperatur, und ließ ich die so bereitete Lösung 10 Minuten oder länger[1]) stehen, so entstanden stets nach dem Erhitzen bis zum Sieden bei der Reduktion durch Formaldehyd durchsichtige, hochrote Goldlösungen von großer Beständigkeit, und es war dabei ziemlich gleichgültig, ob die Mutterlösung schnell oder langsam erwärmt wurde. Wesentlich anders sahen die Sole schon aus, wenn ich die bei Zimmertemperatur bereitete Mischung sofort auf den Brenner brachte. Je nach der Intensität der Erhitzung entstanden dann durchsichtige oder trübe kolloide Lösungen von verschiedener Färbung, und zwar bei langsamer Erwärmung brauchbare, bei heftiger dagegen trübe, meist noch rötliche Sole. Violette und trübe Goldsuspensionen entstanden aber immer, wenn ich die Vermischung von Goldchlorid und Kaliumkarbonat erst bei Wasserbadtemperatur vornahm.

Zur Herstellung der hochroten Goldlösung verfährt man daher zweckmäßig in folgender Weise[2]): 960 ccm Wasser, das durch Destillation von gewöhnlichem destillierten Wasser unter Verwendung eines sorgfältig gereinigten Silberkühlers hergestellt und in einer Flasche aus Jenaer Geräteglas aufgefangen wurde, werden in einer Flasche aus ebensolchem Glase mit 20 ccm Goldchloridlösung[3]) und 24 ccm Kaliumkarbonatlösung[4]) vermischt. Frühestens nach 10 Minuten werden von dieser Lösung ca. 125 ccm[5]) — Abmessen mit einer gut gereinigten und ausgedämpften Mensur aus gewöhnlichem Glase gefährdet das Zustandekommen des Versuches nicht — in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt zum Kochen erhitzt und sofort nach dem Aufkochen vom Brenner genommen. Unter lebhaftem

[1]) Ich habe sie bis 24 Stunden stehen gelassen.

[2]) Ich lehne mich in meiner Beschreibung möglichst an die von Zsigmondy gewählte Form an.

[3]) 1 g Kahlbaum'sches Goldchlorid in 150 ccm durch den Silberkühler destillierten Wassers, in einer Flasche aus Jenaer Glas verwahrt.

[4]) 5 g durch Ueberführen in Bikarbonat und Glühen gereinigtes Kaliumkarbonat in 200 ccm durch den Silberkühler destillierten Wassers in einer Flasche aus Jenaer Glas verwahrt.

[5]) Es lassen sich auch größere Quantitäten mit einem Male verarbeiten.

Umschwenken fügt man sodann 3,5 ccm Formaldehydlösung[1]) — eine sorgfältig gesäuberte Pipette aus gewöhnlichem Glase, die nicht zu langsam ausläuft, genügt vollkommen — hinzu und schwenkt so lange um, bis die Flüssigkeit dunkelrot geworden ist. Die Reaktion erfordert um so mehr Zeit, je schneller man die Lösung erhitzt hat, ist aber fast immer nach einer Minute beendigt. Die benutzten Kolben reinige man mit warmem Königswasser, da manchmal Gold an den Wänden abgeschieden wird, das störend wirken könnte, darauf mit Bichromat-Schwefelsäure und trockne sie durch Ausdämpfen und Durchsaugen von Luft[2]).

Die so bereitete Goldlösung verändert bekanntlich bei Zusatz von Elektrolyten infolge Vergrößerung ihrer Teilchen ihre Farbe in Blau und läßt dann nach kürzerer oder längerer Zeit alles Gold in Form von schwarzblauen Flocken ausfallen.

Genau so, wie zur Ausfällung einer jeden kolloiden Lösung bedarf es auch zur Blaufärbung der hochroten Goldlösung einer Mindestkonzentration des jeweils zugesetzten Elektrolyten im Sol. Diese Konzentration würde man im Sinne des S. 1 Dargelegten als den Schwellenwert der Wirksamkeit des Elektrolyten anzusehen haben. Als Fällungswert nahm ich diejenige Konzentration des Salzes an, bei der deutliche Blaufärbung in fünf Minuten eintrat, nicht etwa nur eine Farbänderung, die durch Vergleichen mit dem reinen Sol hätte festgestellt werden müssen.

Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist ebenso gut wie die der anderen und genügt vollkommen. So wurde das Sol bei einem Gehalt an $BaCl_2$ in der Konzentration 0,19 Millimol im Liter blau gefärbt, während es bei der Konzentration 0,15 noch rot war. Der Mittelwert 0,17 entspricht vollkommen den gestellten Bedingungen. Uebrigens kann man bei längerer Versuchsdauer die Grenzen noch weiter einengen. Der Vorteil dieser schnellen Arbeitsweise liegt darin, daß man alle untersuchten Salze in kurzer Zeit miteinander vergleichen und so Aenderungen, die das Sol während der Dauer der Versuche etwa erlitten hat, eliminieren kann.

Die Versuche wurden in der Art angestellt, daß 5 ccm des Goldsols in gleichmäßigen Röhrchen von etwa 1 qcm Querschnitt und 12 cm Höhe mit 0,5 ccm der Salzlösung versetzt wurden. Die Röhrchen

[1]) 0,6 ccm käuflichen Formaldehyd in 200 ccm durch den Silberkühler destillierten Wassers, in einer Flasche aus Jenaer Glas verwahrt.

[2]) Trotz so sorgfältiger Reinigung wollte es mir in einem älteren Kolben, der innen eine kleine Trübung zeigte, nie gelingen, brauchbare Sole zu erhalten.

wurden nach Zusatz der Elektrolyte mit eingeschliffenen Stöpseln verschlossen und kräftig umgeschüttelt. Da das Sol infolge seiner Herstellungsart freie Hydroxylionen enthielt, so mußten die untersuchten Salze in $^1/_{20}$ norm. HCl gelöst werden, um die Bildung von Hydroxyd- resp. Karbonatflocken zu verhindern [1]). Ein solcher Zusatz von HCl allein ließ die Farbe des Sols praktisch unverändert; auch nach mehrtägigem Stehen trat Blaufärbung nicht ein.

Es ergaben sich so die in der folgenden Tabelle enthaltenen Fällungswerte:

Tabelle 20

Salz	Fällungswert
KCl	24*
$BaCl_2$	0,17
$ZnCl_2$	0,18
$CuSO_4$	0,029
$PdCl_2$	0,014
$Pb(NO_3)_2$	0,003 [2])
$HgCl_2$	keine Fällung!
$Al_2(SO_4)_3$	0,046*

Die mit einem * versehenen Werte wurden von Herrn Dr. Freundlich nach Abschluß der vorliegenden Arbeit ermittelt.

Wir sehen auch hier wieder den Einfluß der Wertigkeit bei den Salzen der Alkalien und Erden. Das ist gewiß ein Beweis dafür, daß die Blaufärbung des roten Goldsols in der Tat eine Erscheinung ist, die der Ausflockung ganz und gar analog ist, also durch Wachsen der Teilchen hervorgerufen werden muß.

Auch sonst besteht zwischen den von mir ermittelten Fällungswerten und denen anderer Forscher ein weitgehender Parallelismus. Eine quantitative Vergleichung dieser an verschiedenen Solen gefundenen Werte wäre schon allein wegen dieser Verschiedenheit nicht statthaft; denn gerade das Goldsol enthält eine große Menge von Verunreinigungen, da man es nicht dialysieren kann, ohne seine Beständigkeit zu gefährden.

Aber noch ein zweiter Umstand verbietet es, solch einen Vergleich zu ziehen. Es besteht nämlich ein großer Unterschied in dem Verhalten mancher Salze gegen schwach saure und schwach alkalische

[1]) Solche Flocken konnten bei Zusatz von Kupfer- und Zinksalzen tatsächlich beobachtet werden, obwohl das Sol rotes Lackmuspapier nicht blau färbte.

[2]) Die hier in 5,5 ccm reagierende Menge Pb beträgt 3.10^{-6} g.

Sole, was in den früheren Arbeiten nicht beachtet worden ist. So finden sich insbesondere über die fällende Wirkung von Quecksilberchlorid die widersprechendsten Angaben. Während es auf ein alkalisches Silbersol (Woudstra) und verschiedene Bakteriensuspensionen (Bechhold) in sehr kleinen Konzentrationen fällend wirkt, bringt es in anderen Fällen (Versuche mit α-Mastix von Bechhold) gar keine Veränderung des Sols hervor.

Die Bedingung für dieses unterschiedliche Verhalten des Sublimats ersieht man aus meinen im folgenden mitgeteilten Versuchen: Gab ich zu 5 ccm des Goldsols 0,5 ccm 0,001 mol. $HgCl_2$, so färbte sich das Sol momentan blau; dieser Umschlag trat auch dann noch augenblicklich ein, wenn die Goldlösung vorher mit 0,3 ccm $^1/_{20}$ norm. HNO_3 oder HCl versetzt wurde, ließ aber bei Zusatz von 0,35 ccm Säure längere Zeit auf sich warten und blieb endlich bei 0,45 ccm gänzlich fort. Der Fällungswert des Sublimats betrug am alkalischen Sol gemessen 0,009; es wirkt also ein Drittel so stark wie $Pb(NO_3)_2$ im angesäuerten Sol.

Auch Nickel- und Kobaltsalze zeigten ein ähnliches Verhalten wie Quecksilberchlorid, wenn auch nicht in so ausgesprochener Weise. Immerhin war ihre Wirkung gegen das alkalische Sol [1]) sechs- bis achtmal so stark wie gegen das angesäuerte.

An anderen Salzen habe ich eine solche Verschiedenheit im Verhalten gegen das Sol nicht aufgefunden. So wirkten KCl (Freundlich) und $BaCl_2$ in saurer Lösung ebenso wie in alkalischer. — Diese Versuche zeigen, daß es sich hier wohl mehr um Eigenschaften der Salze als um solche des Goldsols handelt. Welche Eigenschaften der Salze dies sind, kann vorläufig noch nicht gesagt werden. Man müßte hierzu erst wissen, wie sich diese Salze in sehr schwach alkalischen Lösungen verhalten, und man müßte zur Sicherheit auch die Untersuchnug an möglichst wohldefinierten Solen anstellen. Es ist dieses Verhalten um so merkwürdiger, als ja die Anwesenheit von Hydroxylionen die Beständigkeit negativer Sole erhöht (s. Tab. 2) [2]).

Beziehungen zwischen Adsorption und Kolloidfällung.

Wollte man auf Grund des mitgeteilten Materials über Wert oder Unwert der in der Einleitung entwickelten Freundlich'schen Hypothese

[1]) Hierbei wurden keine Hydroxydflocken beobachtet.

[2]) Vielleicht tritt hier die Bildung eines neuen Kations ein, das besonders stark fällend wirkt.

über die Kolloidfällung entscheiden, so müßte man sagen, daß wohl grobe qualitative Beziehungen zwischen Adsorption und Kolloidfällung bestehen. In der Tat werden nämlich die Schwermetallsalze, die stark Kolloide fällend wirken, auch stark adsorbiert. Von quantitativen Beziehungen könnte aber nicht die Rede sein. Nicht einmal die Reihenfolge, in der die Kationen adsorbiert werden, kommt bei der Kolloidfällung wieder zum Vorschein.

Ein solcher Schluß wäre aber voreilig. Bedeuten doch meine Versuche nur einen ersten Schritt in ein bisher unerforschtes Gebiet. So muß man es schon als einen Erfolg ansehen, daß sie den Weg gezeigt haben, auf welchem man am besten weiter kommen kann. Freilich werden sich die quantitativen Beziehungen, die anfänglich vermutet wurden, nicht in so einfacher Weise ergeben. Wir haben ja gesehen, daß die Adsorption eines Salzes begünstigt wird durch starke Adsorbierbarkeit jedes einzelnen Ions und vielleicht auch durch geringe Dissoziation. Bei der Kolloidfällung liegt die Sache aber ganz anders. Ein Salz wird ganz allgemein um so stärker fällen, je mehr es dissoziiert ist[1]), denn die Kolloidfällung ist ja eine Eigenschaft der Ionen. Die Ionen wirken sich aber hier entgegen (s. Tab. 1—4), während sie sich bei der Adsorption unterstützen. Ehe man also quantitative Beziehungen zwischen beiden Gebieten aufstellen kann, müßte man die Adsorbierbarkeit jedes einzelnen Ions kennen.

Eine genauere Prüfung der Hypothese von Freundlich würde jedoch auch ohne diese Kenntnisse schon möglich sein. Handelt es sich wie in meinem Falle um einen Vergleich zwischen Adsorption und Fällung negativer Sole, so würde man darauf bedacht sein müssen, nur solche Salze zu untersuchen, bei denen der Grad der Adsorbierbarkeit wesentlich durch das Kation bestimmt wird. Zu diesem Zwecke eignen sich vor allem die Salze mit organischen Kationen und anorganischen Anionen, die nach den in Tab. 1 mitgeteilten Zahlen besonders stark kolloidfällend wirken. Will man dagegen Beziehungen zwischen Adsorption und der Fällung positiver Sole aufstellen, so müßte man die Kaliumsalze stark adsorbierbarer organischer Anionen verwenden.

Außerdem ist aber auch das hochrote Goldsol für eine derartige Untersuchung zu kompliziert. Die große Menge verschiedener Verunreinigungen kann irgendwelche Reaktionen der fällenden Elektrolyte

[1]) Der Einfluß der Dissoziation wird vermutlich bei so großen Verdünnungen sehr gering sein.

bedingen, die das Bild trüben würden. Zweckmäßigerweise sollte man als Adsorbens und Suspensionskolloid den gleichen Stoff verwenden. — Eine neue Untersuchung über diesen Gegenstand wird unter Berücksichtigung all des Angeführten gegenwärtig im hiesigen Institut ausgeführt.

Zusammenfassung.

Als experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit möchte ich die folgenden anführen:

1. Es wurde festgestellt, daß die paraboloide Konzentrationsfunktion: $\frac{x}{m} = k\, c^n$ bei relativ kleinen Mengen Adsorbens die tatsächlichen Verhältnisse nicht wiedergibt, daß dann vielmehr eine Abnahme der $\frac{x}{m}$-Werte eintritt.

2. Die Adsorption mehrerer Schwermetallsalze wurde gemessen; dabei ergab sich,

   a) daß einige Schwermetallsalze stärker adsorbiert werden als Leichtmetallsalze,

   b) daß die Größe der Adsorption vom Kation, vom Anion und vom Dissoziationsgrade abhängt,

   c) daß eine Spaltung der Salze in Säure und Hydroxyd im allgemeinen nicht in meßbarer Menge eintritt,

   d) daß anorganische Salze im allgemeinen um so stärker adsorbiert werden, je edler das Kation ist,

   e) daß Sublimat ganz ausnehmend stark adsorbiert wird, etwa dreißigmal so stark wie Zinkchlorid.

3. Es wurden die Bedingungen für die Herstellung des hochroten Goldsols ermittelt.

4. Bei den Fällungsversuchen mit diesem Sol zeigte sich,

   a) daß die edleren Kationen eine ausgezeichnete Stellung bei der Fällung kolloider Lösungen einnehmen,

   b) daß die Blaufärbung des Sols eine Fällungserscheinung ist, bei der man genau dieselben Gesetzmäßigkeiten beobachtet wie bei der Fällung anderer Sole,

   c) daß einige Schwermetallsalze, die im schwach alkalischen Sol keine Hydroxydflocken gaben, das angesäuerte Sol bei

weitem schwächer fällten als das alkalische; so wirkte $HgCl_2$ im alkalischen Sol mehr als tausendmal so stark wie im sauren.

Als theoretische Ergebnisse wären die folgenden festzustellen:

1. Zwischen Adsorption und Kolloidfällung bestehen insofern Beziehungen, als die stark adsorbierbaren Salze auch stark kolloidfällend wirken. Die Beziehungen scheinen aber recht komplizierter Art zu sein; jedenfalls war der in dieser Untersuchung gewählte Weg nicht geeignet, sie vollkommen zu klären.

2. Auf Grund der starken Adsorbierbarkeit des Quecksilberchlorids wurde eine Hypothese über die Wirkung von Protoplasmagiften entwickelt und gezeigt, daß sich die Desinfektionsversuche von Krönig und Paul nach einer Adsorptionsgleichung berechnen lassen.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Ich möchte nicht verfehlen, an dieser Stelle

Herrn Professor Le Blanc

für das freundliche Interesse, mit dem er den Fortgang meiner Arbeit verfolgt hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Vor allem aber bin ich

Herrn Dr. Freundlich

der mir diese Arbeit überlassen und mich bei ihrer Ausführung jederzeit in liebenswürdigster Weise unterstützt und beraten hat, zu herzlichem Danke verpflichtet.

Vita.

Als Sohn des Kaiserlichen Kollegienrates A. Morawitz wurde ich, Hugo Paul Alexander Morawitz, evangelisch-lutherischer Konfession, am 11. Oktober 1882 (n. St.) in St. Petersburg geboren. Nachdem meine Eltern nach Blankenburg a. H. übergesiedelt waren, besuchte ich die Bürgerschule und von Ostern 1892 an das Herzogliche Gymnasium bis Obersekunda, von Michaelis 1898 an das Herzoglich Neue Gymnasium zu Braunschweig, das ich Ostern 1902 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nachdem ich hierauf zwei Jahre in einem kaufmännischen Geschäft als Lehrling tätig gewesen war, bezog ich die Universität, um Chemie zu studieren. Ich studierte zunächst zwei Semester in Berlin, darauf neun Semester in Leipzig.

In Berlin besuchte ich die Vorlesungen der Herren: Jahn, Klein, Landau, Landolt, Schwendener, Warburg. Praktisch arbeitete ich im zweiten chemischen Institut des Herrn Landolt.

In Leipzig hörte ich die Vorlesungen der Herren: Le Blanc, Boettger, Drucker, Freundlich, Luther, Ostwald, Stieda, Wiener, und besuchte die Praktika der Herren Le Blanc, Luther, Ostwald und Wiener.

Buchdruckerei Albert Hille
Dresden - N.